

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

Reference (19)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BEST AVAILABLE COPY(11) Publication number: **06009507 A**(43) Date of publication of application: **18.01.94**

(51) Int. Cl.

C07C 69/96
B01J 23/08
C07C 68/06

(21) Application number: **05132536**(22) Date of filing: **11.05.93**(30) Priority: **15.05.92 DE 92 4216121**(71) Applicant: **BAYER AG**

(72) Inventor: **WAGNER PAUL**
MAIS FRANZ-JOSEF
BUYSCH HANS-JOSEF
LANGER REINHARD DIPL CHEM
DR
KLAUSENER ALEXANDER

(54) CONTINUOUS PREPARATION OF DIALKYL CARBONATE

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare continuously a dialkyl carbonate in a very high conversion and a very high selectivity as the result of rapid proceeding of equilibrium establishment and constant change in composition.

CONSTITUTION: A dialkyl carbonate of the formula; $(R^1O)_2CO$ is prepared continuously by catalytic transesterification of ethylene glycol carbonate or

propylene glycol carbonate with an alcohol of R^1OH (R^1 is a straight-chain or branched 1-4C alkyl) in a column, characterized in that ethylene glycol carbonate or propylene glycol carbonate being introduced into an upper part of the column and a dialkyl carbonate-contg. alcohol with a dialkyl carbonate content of 0.2-30 wt.% being introduced into the central or lower part of the column and the pure alcohol being additionally introduced below the introduction point of the dialkyl carbonate-contg. alcohol.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-9507

(43) 公開日 平成6年(1994)1月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/96		Z 9279-4H		
B 0 1 J 23/08				
C 0 7 C 68/06		A 9279-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平5-132536	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国51368 レーヴァークー ゼン1番バイエルヴェルク
(22) 出願日	平成5年(1993)5月11日	(72) 発明者	パウル・バグナー ドイツ連邦共和国デー4000デュッセルドル フ13・フリートホフシュトラッセ12
(31) 優先権主張番号	P 4 2 1 6 1 2 1. 5	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(32) 優先日	1992年5月15日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジアルキルカーボネートの連続的製造方法

(57) 【要約】

【構成】 エチレングリコールカーボネートまたはプロピレングリコールカーボネートをカラムの上部に導入し、そのジアルキルカーボネート含有量が0.2 ないし 30 重量%であるジアルキルカーボネート含有アルコールをカラムの中央部または下部に導入し、純粋なアルコールをジアルキルカーボネート含有アルコールの導入点の下に付加的に導入するような様式で、カラム内で向流中でエステル交換を実施することを特徴とする、エチレングリコールカーボネートまたはプロピレングリコールカーボネートと式

【化1】 R^1OH

式中、 R^1 は直鎖の、または枝分かれのある C_1-C_4 -アルキルを意味するのアルコールとの接触エステル交換による式

【化2】 $(R^1O)_2CO$

式中、 R^1 は上記の意味を有するのジアルキルカーボネートの連続的製造方法。

【効果】 本発明によれば、平衡の成立が急速に進行し、組成が一定して変化する結果として極めて高い転化

率と極めて高い選択率が得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレングリコールカーボネートまたはプロピレングリコールカーボネートをカラムの上部に導入し、そのジアルキルカーボネート含有量が0.2 ないし 30 重量%、好ましくは1 ないし 28 重量%、特に好ましくは 3 ないし 25 重量%であるジアルキルカーボネート含有アルコールをカラムの中央部または下部に導入し、純粋なアルコールをジアルキルカーボネート含有アルコールの導入点の下に付加的に導入するような様式で、カラム内で向流中でエステル交換を実施することを特徴とする、エチレングリコールカーボネートまたはプロピレングリコールカーボネートと、好ましくはエチレングリコールカーボネートと式

【化1】 R^1OH

式中、 R^1 は直鎖の、または枝分かれのある C_1-C_4 -アルキル、好ましくはメチルまたはエチル、特に好ましくはメチルを意味するのアルコールとの接触エステル交換による式

【化2】 $(R^1O)_2CO$

式中、 R^1 は上記の意味を有するのジアルキルカーボネートの連続的製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、アルキレンカーボネートとジアルキルカーボネート含有アルコールとの反応を向流中で行わせる、エチレングリコールカーボネートまたはプロピレングリコールカーボネートと低級アルコールとの接触エステル交換による低級ジアルキルカーボネートの連続的製造方法に関するものである。本件方法は、ジアルキルカーボネート含有アルコールの導入点の下への純粋なアルコールの導入を必要とする。

【0002】 エチレングリコールカーボネートとアルコールとからの、基本的にエチレングリコールが同時に生成するジアルキルカーボネートの製造は公知であり、繰り返し記述されているが、ほとんど全ての記述がこのエステル交換の触媒に関するものであり、この方法の工業的な実施は詳細には記載されていない。しかし、数少ない情報源の一つとしての US 4,691,041 にはこの種の方法の詳細な記述がある：

1:4 のモル比のエチレングリコールカーボネートとメタノールとを約 100℃、約 7 バールで、塩基性イオン交換体を充填した管を通じてポンプ導入し、最も好都合な場合には、主成分としてのメタノールおよび未反応のエチレングリコールカーボネートに加えて反応生成物のジメチルカーボネートおよびエチレングリコール、ならびに付加的に副生成物、たとえばポリグリコールおよびジメチルエーテルをも含有するエステル交換平衡を達成する。

【0003】 ついで、上記の反応混合物を第1の蒸留装置内で、一方では高沸点分画のエチレングリコールカーボネート、エチレングリコールおよびポリグリコールと

2

他方では低沸点物質のメタノール、ジメチルカーボネートおよびジメチルエーテルとに分離する。第2の蒸留装置では、高沸点物質を 10 %以内のエチレングリコールカーボネートを含有するエチレングリコールとポリグリコール含有エチレングリコールカーボネートとに分離する。ポリグリコール含有エチレングリコールカーボネートは、高沸点副生成物の濃縮の危険を予期しなければならないエステル交換反応工程に戻る。エチレングリコールカーボネート含有グリコールは加水分解工程に供給され、ここで、エチレングリコールと遭遇したグリコールカーボネートはグリコールと CO_2 とに開裂し、二酸化炭素源として消費される。

【0004】 ついで、高压で行われる第3の蒸留工程において、上記の低沸点分画から純粋なジメチルカーボネートと、ジメチルカーボネートの生成により減少した、付加的にジメチルエーテルをも含有するメタノールとの底相が得られる。このジメチルカーボネート含有メタノールも同様にエステル交換反応に戻される。カーボネート含有物質の再循環により、エステル交換生成物の空時収率が顕著に減少する。この減少は、エステル交換装置の初期の充填物と比較して 30 ないし 40 %であると推定される。いかなる場合にも期待し得る最善のものがエステル交換平衡の達成であるので、この減少は事態を一層困難なものにする。これらの減少は工業的な実施を極端に限定するものである。したがって、ジアルキルカーボネート含有アルコールの戻しは高度に望ましいもののように見えるが、この種の場合には、大規模な、したがってエネルギーに関しては経費の嵩むジアルキルカーボネートと基本的なアルコールとの分離は行うべきでなく、この種の戻しが実現可能であるとは考えられない。この種のカーボネートとアルコールとの経費の嵩む分離を避けることは、全ての低級アルコール (C_1-C_4) に関して同様の程度に望ましいものであるが、分離が困難な共沸混合物を形成するジメチルカーボネート/メタノール系において特に望ましい。

【0005】 しかし、驚くべきことには、向流中のカラム装置内で、底部からジアルキルカーボネート含有アルコール流をカラムの上部に供給されたアルキレンカーボネートに向かって導入し、純粋なアルコールを付加的にジアルキルカーボネート含有アルコールの導入点の下に導入してエステル交換を実施するならば、工業的实施におけるジアルキルカーボネート含有アルコールの使用が好都合に可能である。エチレングリコールカーボネートまたはプロピレングリコールカーボネートをカラムの上部に導入し、そのジアルキルカーボネート含有量が 0.2 ないし 30重量%、好ましくは1 ないし 28 重量%、特に好ましくは 3 ないし 25 重量%であるジアルキルカーボネート含有アルコールをカラムの中央部または下部に導入し、純粋なアルコールをジアルキルカーボネート含有アルコールの導入点の下に付加的に導入するよう

3

様式で、カラム内で向流中でエステル交換を実施することを特徴とする、エチレングリコールカーボネートまたはプロピレングリコールカーボネートと、好ましくはエチレングリコールカーボネートと式

【0006】

【化3】 R^1OH (II)

式中、 R^1 は直鎖の、または枝分かれのある C_1-C_4 -アルキル、好ましくはメチルまたはエチル、特に好ましくはメチルを意味するのアルコールとの接触エステル交換による式

【0007】

【化4】 $(R^1O)_2CO$ (I)

式中、 R^1 は上記の意味を有するのジアルキルカーボネートの連続的製造方法がここに見いだされた。

【0008】したがって、本発明記載の方法用の出発物質は一方ではエチレングリコールカーボネートまたはプロピレングリコールカーボネート、好ましくはエチレングリコールカーボネートであり、他方では付随的なジ- $(C_1-C_4$ -アルキル) カーボネートを伴う低級アルコール、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールまたはイソブタノール等である。この種の混合物において、ジアルキルカーボネートの割合は、ジアルキルカーボネートと基礎になるアルコールとの合計量を基準にして 0.2 ないし 30 重量%、好ましくは 1 ないし 28 重量%、特に好ましくは 3 ないし 25 重量%である。使用するアルコールは好ましくはメタノールまたはエタノール、特に好ましくはメタノールであり；これに対応して、アルコールに随伴するジアルキルカーボネートはジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネート、好ましくはジメチルカーボネートである。

【0009】本発明に従えば、アルキレングリコールカーボネートはエステル交換カラムの上部に供給する。随伴するジアルキルカーボネートを含有するアルコールはカラムの中央部または下部に導入するが；本発明記載の方法においては、随伴するジアルキルカーボネートを含有するアルコールの供給点の下に同一の型の純粋なアルコールを付加的に導入する。

【0010】随伴するジアルキルカーボネートを含有するアルコールおよび純粋なアルコールは、好ましくは気体状態で導入し、下部から上部に流れるアルキレンカーボネートに向かって誘導する。

【0011】本発明記載の方法の反応生成物は、底部生成物として得られるエチレングリコールまたはプロピレングリコール、好ましくはエチレングリコールであり、これはその後の精製工程に供給する。さらに、所望のジアルキルカーボネートはカラムの頂部の反応生成物として、一般には、過剰に存在して完全には反応しない基本的なアルコールとの混合物で得られる。所望のジアルキルカーボネートは、頂部生成物として取り出されるこの

4

混合物から蒸留により単離される。この単離において、ジメチルカーボネート／メタノール系の特殊な場合には、共沸混合物の形成のために、分離除去すべき基本的なアルコールは大きな労力を伴ってはじめて純粋な形状で製造される。これに反して蒸留にかけられる労力が少ない場合には、分離除去すべきアルコールと随伴するジアルキルカーボネートとの混合物が常に得られる。

【0012】本発明記載の、随伴するジアルキルカーボネートを含有するアルコールはいかなる所望の供給源を起源とするものであってもよい（たとえばアルキル-アリールカーボネートまたはジアリールカーボネートの製造工程からも、その単離工程においてジアルキルカーボネート／アルコール混合物が同様に製造される）が、本発明に従えば、たとえば本発明記載の上記の方法中で所望のジアルキルカーボネートの単離工程において、蒸留の労力をほとんど要することなく製造されるジアルキルカーボネート含有アルコールの使用が好ましい。

【0013】図1ないし図5には、本発明記載の方法の種々の態様が以下のように表されている：図1は以下の装置を示す：エステル交換カラム (I)、蒸留カラム (II) および薄葉フィルム／落下フィルム蒸発器 (III) および (IV)。加えて、図1は以下の出発物質を示す：アルキレングリコールカーボネート (1)、触媒 (溶液) (2) およびアルコール (3)。図1はさらに、以下の生成物をも示す：ジアルキルカーボネート (4)、アルキレングリコール (5) および、さらに処理すべき触媒含有高沸点分画 (6)。図1はさらに以下の内部流をも示す：アルコール／ジアルキルカーボネート混合物の気体流 (7)、(I) に向かって還流するアルコール富化アルコール／ジアルキルカーボネート混合物 (8)、グリコール含有底流 (9)、底流からの低沸点物質含有分画 (10)、たとえば、(I) に向かって還流するなお存在するアルコールおよびなお存在するジアルキルカーボネート、触媒含有粗アルキレングリコール (11)、ならびに、その若干が (6) として放出され、その若干が触媒再循環 (13) の目的で (I) の頂部に供給される、触媒を含有する高沸点物質含有分画 (12)。

【0014】したがって図1は、本発明に従って使用するジアルキルカーボネート含有アルコールが所望のジアルキルカーボネートの単離工程で製造されたようなアルコールである、既に述べた方法態様を示している。

(I) には、当業者には公知の内部装置（バブルキャプトレイ、シーブトレイ等）を装備したカラム、または当業者には公知の型のパッキングを充填したカラムが可能である。(II) は、好ましくは高圧で、たとえば 4 ないし 15 バールで、好ましくは 6 ないし 12 バールで作動し、かつ装置およびエネルギー使用との関連で簡単化された条件下（低還流比）で作動し得る蒸留カラムである。(III) および (IV) は周知の型のものである。本発明に従って使用し得るエステル交換触媒は、当

5

業者には公知のもの、たとえばアルカリ金属、たとえばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムの水素化物、酸化物、水酸化物、アルコール、アミドまたは塩、好ましくはリチウム、ナトリウムおよびカリウムの塩、特に好ましくはナトリウムおよびカリウムの塩 (US 3 642 858, US 3 801 201, EP 10 82) である。本発明に従ってアルコールを使用する場合には、これらのアルコールは基本的なアルカリ金属と本発明に従って反応させるアルコールとの使用により工程内で形成させることもできる。アルカリ金属の塩には有機酸または無機酸の塩、たとえば酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、ステアリン酸、炭酸 (炭酸塩もしくは炭酸水素塩) の塩、塩酸、臭化水素酸またはヨウ化水素酸の塩、硝酸、硫酸、フッ化水素酸、リン酸、フェロシアン酸、チオシアン酸、ホウ酸、スズ酸、 C_1-C_4 -スズ酸またはアンチモニー酸の塩が可能である。問題のアルカリ金属の化合物には、好ましくは酸化物、水酸化物、アルコール、酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、炭酸塩および炭酸水素塩、特に好ましくは水酸化物、アルコール、酢酸塩、安息香酸塩または炭酸塩を使用する。

【0015】この種のアルカリ金属化合物 (恐らくは遊離のアルカリ金属から工程内で生成したもの) は、反応させる反応混合物を基準にして 0.001 ないし 2 重量%の、好ましくは 0.005 ないし 1.5 重量%の、特に好ましくは 0.01 ないし 1.0 重量%の量で使用する。

【0016】本発明に従えば、所望ならば上記のアルカリ金属化合物に錯化剤を添加することも可能である (EP 274 953)。挙げ得る例はクラウンエーテル、たとえばジベンゾ-18-クラウン-6、ポリエチレングリコールまたは二環素含有クリプタンドである。

【0017】この種の錯化剤は、アルカリ金属化合物を基準にして 0.1 ないし 200 モル%の、好ましくは 1 ないし 100 モル%の量で使用する。

【0018】本発明記載の方法に適した触媒は、上記のものに加えて、タリウム (I) 化合物およびタリウム (III) 化合物、たとえば酸化物、水酸化物、炭酸塩、酢酸塩、臭化物、塩化物、フッ化物、ギ酸塩、硝酸塩、シアン酸塩、ステアリン酸塩、ナフテン酸塩、安息香酸塩、シクロヘキシルホスホン酸塩、ヘキサヒドロ安息香酸塩、シクロペンタジエニルタリウム、タリウムメチレート、タリウムエチレート、好ましくは酸化 Tl (I)、水酸化 Tl (I)、炭酸 Tl (I)、酢酸 Tl (I)、酢酸 Tl (III)、フッ化 Tl (I)、ギ酸 Tl (I)、硝酸 Tl (I)、ナフテン酸 Tl (I) および Tl (I) メチレートである (EP 1083)。タリウム触媒の量は特に厳密ではない。この量は一般に、全反応混合物を基準にして 0.0001 - 10 重量%、好ましくは 0.001 - 1 重量%である。

【0019】加えて、本発明記載の方法においては窒素

6

含有塩基を触媒として使用することもできる (US 4 062 884)。挙げ得る例は第 2 級または第 3 級のアミン、たとえば、とりわけトリエチルアミン、トリブチルアミン、メチルジベンジルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミンである。

【0020】本発明に従って使用する窒素含有塩基の量は、全反応混合物を基準にして 0.01 ないし 10 重量%、好ましくは 0.1 ないし 5 重量%、特に好ましくは 0.1 ないし 1 重量%である。

【0021】本発明に従って付加的に使用し得る触媒は、ホスフィン、スチピン、アルシンまたは二価の硫黄化合物およびセレンウム化合物、ならびにこれらのオニウム塩よりなるグループから選択した化合物である (EP 1 80 387, US 4 734 519)。以下の例を挙げることができる: トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、1,3-ビス-(ジフェニルホスフィノ)-プロパン、トリフェニルアルシン、トリメチルアルシン、トリブチルアルシン、1,2-ビス-(ジフェニルアルシノ)-エタン、トリフェニルアンチモニー、ジフェニルスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジフェニルセレニド、ハロゲン (Cl, Br, I) 化テトラフェニルホスホニウム、ハロゲン (Cl, Br, I) 化テトラフェニルアルソニウム、ハロゲン (Cl, Br) 化トリフェニルスルホニウム等。

【0022】本発明に従って使用するこの触媒グループの量は、全反応混合物を基準にして 0.1 ないし 10 重量%、好ましくは 0.1 ないし 5 重量%の範囲、特に好ましくは 0.1 ないし 2 重量%の範囲である。

【0023】さらにスズの、チタニウムの、またはジルコニウムの錯体または塩も本発明に従って使用することができる (US 4 661 609)。この種の系の例は、ブチルスズ酸、スズメトキシド、ジメチルスズ、酸化ジブチルスズ、ニラウリン酸ジブチルスズ、水酸化トリブチルスズ、塩化トリブチルスズ、エチルヘキサン酸スズ (I)、ジルコニウムアルコキシド (メチル、エチル、ブチル)、ハロゲン化 (F, Cl, Br, I) 化ジルコニウム (IV)、硝酸ジルコニウム、ジルコニウムアセチルアセトネート、チタニウムアルコキシド (メチル、エチル、イソプロピル)、酢酸チタニウム、チタニウムアセチルアセトネート等である。

【0024】本発明に従って使用し得る量は、全混合物を基準にして 0.1 ないし 10 重量%、好ましくは 0.5 ないし 5 重量%である。

【0025】本発明記載の方法においては、さらに式

【0026】

【化5】 $[A_n X_m]_n \cdot [B_n Y_n]_n$ (III)

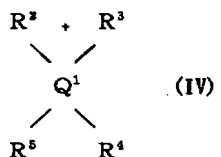
の二官能性触媒を使用することもできる。これらの二官能性触媒において、角括弧中の 2 種の成分のモル比は指数 m と n とにより表される。これらの指数は相互に独立に 0.001 - 1 の、好ましくは 0.01 - 1 の、

7

特に好ましくは 0.05 - 1 の、特に高度に好ましくは 0.1 - 1 の値を有する。角括弧の中は、それぞれ1個のカチオンと1個のアニオンとよりなる中性の塩である。指数 a および b は相互に独立に 1 - 5 の整数であり；指数 c および d は相互に独立に 1 - 3 の整数を表し、この種の中性塩の形成に関するカチオンとアニオンとの価数の要求が充たされているべきである。さらに、式 (III) において A は、短周期の形状で表した元素の周期表の第 3 周期の IIa 族に、第 4 周期の IIa、IVa - VIIIa、Ib もしくは IIb 族に、第 5 周期の IIa、IVa - VIIa もしくは IVb 族に、または、第 6 周期の IIa - VIa 族に属する金属のカチオンを表す。

【0027】カチオン A に関して考慮される金属は、当業者により、短周期形状の元素の周期表（メンデレーフ）の通常代表例から取り上げられる。好ましくは、A は金属 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cu、Mn、Co、Ni、Fe、Cr、Mo、W、Ti、Zr、Sn、Hf、V および Ta の一つのカチオン、好ましくは金属 Mg、Ca、Zn、Co、Ni、Mn、Cu および Sn の一つのカチオンである。上記の金属の非錯化カチオン以外にも、上記の金属のカチオン性オキソ錯体、たとえばチタニルイオン TiO^{++} およびクロミルイオン CrO_2^{++} も考慮される。

【0028】カチオン A に付属するアニオン B は、無機酸または有機酸のアニオンである。この種の無機または有機の酸には、一塩基酸または二塩基酸または三塩基酸が可能である。この種の酸およびそのアニオンは当業者には公知である。一塩基性の無機酸または有機酸のアニオンの例は：フッ化物イオン、臭化物イオン、塩化物イオン、ヨウ化物イオン、硝酸イオン、1 - 16 個の C 原子を有するアルカンカルボン酸のアニオンおよび安息香酸イオンであり；二塩基性の無機酸または有機酸のアニオン



式中、 Q^1 は N、P、As または Sb を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は相互に独立に直鎖の、もしくは枝分かれのある C_1 - C_{18} -アルキルまたは C_7 - C_{12} -アラルキルであるが、基 R^2 - R^5 の一つは C_6 - C_{12} のものであってもよいものである。

【0033】B は特に好ましくは式

【0034】

【化7】

8

*ニオンの例は：硫酸イオン、シュウ酸イオン、コハク酸イオン、フマル酸イオン、マレイン酸イオン、フタル酸イオン等であり；三塩基性の無機または有機のアニオンの例は：リン酸イオンまたはクエン酸イオンである。式 (III) の触媒中の好ましいアニオン X は：フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、ギ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、シュウ酸イオン、酪酸イオン、クエン酸イオン、コハク酸イオン、フマル酸イオン、マレイン酸イオン、安息香酸イオン、フタル酸イオン、デカン酸イオン、ステアリン酸イオン、パルミチン酸イオンおよびラウリン酸イオンである。特に好ましいアニオン X は：塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、酢酸イオン、ラウリン酸イオン、ステアリン酸イオン、パルミチン酸イオン、デカン酸イオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンである。

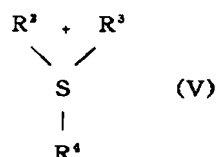
【0029】式 (III) の触媒中のカチオン B は、アルカリ金属カチオンまたはアルカリ土類金属カチオン、第 4 級アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アルソニウムカチオンまたはスチボニウムカチオン、および第 3 級スルホニウムカチオンよりなるグループから選択したものである。

【0030】この関連で挙げ得るアルカリ（アルカリ土類）金属カチオンは：リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなるグループから選択したカチオン、好ましくは上記のアルカリ金属カチオン、特に好ましくはナトリウムカチオンおよびカリウムカチオンである。

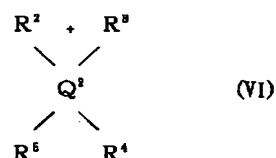
【0031】考慮されるカチオン B は好ましくは式

【0032】

【化6】



または



式中、 Q^2 は N または P を、好ましくは N を表すのカチオンである。

【0035】特に高度に好ましくは、式 (IV) または (VI) との関連では基 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 に替えて、それぞれ相互に独立に直鎖の、もしくは枝分かれのある C_1 - C_{12} -アルキルまたは C_7 - C_8 -アラルキルを表す基 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} をとるが、基 R^{12}

ないし R^{15} の一つのはこれに替えてフェニルであってもよい。さらに、特に高度に好ましくは基 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} に替えて、それぞれ相互に独立に C_1 - C_8 -アルキルまたはベンジルを表す基 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} をとるが、基 R^{22} ないし R^{25} の一つはこれに替えてフェニルであってもよい。

【0036】直鎖の、または枝分かれのある C_1 - C_{18} -アルキルは、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、ヘキサデシルまたはオクタデシルである。好ましいアルキルは1-12個のC原子を有し、特に好ましいアルキルは1-8個のC原子を有する。 C_7 - C_{12} -アラルキルは、たとえばベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、ナフチルメチルまたはナフチルエチルであり、好ましいアラルキルはベンジルまたはフェニルエチル、特に高度に好ましいアラルキルはベンジルである。

【0037】 C_6 - C_{12} -アリールは、たとえばフェニル、ナフチルまたはピフェニル、好ましくはフェニルである。

【0038】式(III)の触媒中のアニオンYは、ハロゲン化物イオン、たとえばフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオンまたはヨウ化物イオン、好ましくは臭化物イオンまたはヨウ化物イオン、特に好ましくはヨウ化物イオンであるが、アニオンXが臭化物イオンまたはヨウ化物イオンであるならば、Xの下で挙げた他のアニオンを表すことも可能である。

【0039】式(III)の二官能性触媒は、全エステル交換混合物を基準にして0.005-5重量%の、好ましくは0.01-3重量%の、特に好ましくは0.01-1重量%の量で使用する。

【0040】これらの触媒量は、部分的には文献に記述されている量とは異なる。特に驚くべきことには、本発明記載の方法においては、アルカリ金属化合物を基剤とする活性触媒の比較的高い濃度を、この場合には、たとえばドイツ公開明細書2740243およびこれに引用されている文献により、ならびにドイツ公開明細書2740251により開示されているような収率の低下、ならびに反応工程を阻害する CO_2 の発生およびポリオールを生成をすることなく使用することができるのである。このことはまた、本発明記載の方法の驚くべき特殊性でもある。

【0041】この種の触媒は均一に溶解させてカラムの頂部に適用することができるが、使用する溶媒はこの系に固有の溶媒であるアルキレングリコールカーボネート、アルキレングリコール、アルコールまたはジアルキルカーボネートである。もちろん、中間部のトレー上に、または(I)のパッキングの中央部に配置した不溶性のエステル交換触媒を使用することも可能である。この場合には、(2)を経由する溶解した触媒の計量導入

は省略することができる。適当な不均一触媒は、たとえば：第3級アミン、その例として挙げ得る対イオンが水酸化物イオン、塩化物イオンまたは硫酸水素イオンである第4級アンモニウム基、その双方に関して例として挙げ得る対イオンが水素イオン、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンであるスルホン酸基またはカルボキシル基の官能基を有するイオン交換樹脂である。これらの官能基は直接に、または不活性の鎖を経由して重合体と結合していてもよい(US 4 062 884, US 4 691 041, J A 63/238 043, EP 298 167)。さらに、二酸化ケイ素担体に含浸させたアルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩、およびアンモニウム交換ゼオライトも挙げるができる。

【0042】図2は(I)の頂流(7)の分離に関する補足および改良を示す。この場合には、図1に描写したように、純粋なジアルキルカーボネート(4)をまず(I)において分離し、ジアルキルカーボネート含有アルコール(8)を気体状態で取り出す。図1の変法における(8)は、ここでは部分的にのみ(たとえば全流れの30ないし80%、好ましくは40ないし70%)直接に(I)に向かって還流させ、残余は、ほぼ中央にある第2の蒸留カラム(V)に導入し、ここで、ほとんど純粋なアルコールを代表する底流(15)とほとんど全てのジアルキルカーボネートをその他のアルコールとともに含有する頂流(14)とに分割する。(14)はジアルキルカーボネートの再度の回収のために(II)に還流させ、(15)は好ましくは(I)において本発明に従って使用される、そこでは(3)の一部を代表する純粋なアルコールとして使用する。

【0043】図3は本発明記載の方法のその他の態様、すなわち、ジアルキルカーボネートとフェノールとの反応により得られる、開裂したアルコールと不完全に反応したジアルキルカーボネートとの混合物(16)が生成するアリールアルキルカーボネートまたはジアリールカーボネートの製造との結合を示す。(16)が(8)の本発明に従う範囲内のジアルキルカーボネートの含有量を有する場合には、この種の流れは(8)に替えて本発明に従って使用することができるが、図3に従えば、この流れはジアルキルカーボネートの回収のために、また、基本的なアルコールの広範な分離のために(II)に向かって還流する。

【0044】最後に図4は、本発明に従って製造したアルキレングリコールの回収のための、また高沸点分画(6)のその後の処理のための底流(9)の処理におけるその他の好ましい変法を示す。この場合には、最初にグリコール流(17)を(IV)から取り出し、その後の蒸留カラム(VII)で後処理して純粋なグリコール(22)を得るが、これは、必要に応じてその後の精製段階(IX)(付加的な蒸留、抽出等)で後処理して純粋なグリコール(V)を得ることができる。(VII)の上部領域で(2

2) を側流として取り出す。(VII)で製造した低沸点流(18)は(I)に向かって還流させる。(VII)で製造した高沸点流(19)の一部は(12)におけると同様に還流配管(13)に添加することができるが、その高沸点物質の含有量に関しては(VIII)で少なくとも部分的に濃縮され、余分のグリコール(21)が製造される。濃縮された(VIII)の底部生成物は(6)として放出される。

【0045】図5は、図2、図3および図4の好ましい要素を図1に集積した、集積された工程変法を示す。全ての装置流および物質流は、図1ないし図4と同一の参照記号を用いて図5に標識を付した。

【0046】(1)におけるエステル交換は0.5ないし5バールで、好ましくは0.8ないし1.5バールで、特に好ましくは大気圧で、かつ40ないし150℃の温度で、好ましくは45ないし130℃で実施する。

【0047】本発明に従って供給される純粋なアルコール(3)または付加的に(15)は、(8)を経由して導入されるジアルキルカーボネート含有アルコール中のジアルキルカーボネート部分の0.2ないし5倍である。

【0048】(1)から取り出される頂流(7)は、たとえばメタノール/ジメチルカーボネートの場合には、70重量%のメタノールと30重量%のジメチルカーボネートとを有する共沸混合物の組成を有するか、または、より高い割合のジメチルカーボネートを有する。

【0049】(3)として使用するアルコールはまた、予備蒸発、蒸気透過または二圧蒸留により、ジアルキルカーボネートを単離したアルコール/ジアルキルカーボネート混合物から得ることもできる。

【0050】本発明記載の方法は、US 4,691,041により開示されている先行技術と比較して以下の利点を有する：

a) 平衡の成立が急速に進行し、組成が一定して変化する結果として極めて高い転化率と極めて高い選択率とにつながる。

【0051】b) アルキレンカーボネートの実質的に完全なエステル交換の結果として、実質的にアルキレンカーボネートを含有しないアルキレングリコールが生成し；先行技術(US 4,691,041)により開示されている、引き続き加水分解の結果としてのアルキレンカーボネートの損失が、この場合には回避される。

【0052】c) 滞留時間が短いことの結果として、副生成物の生成、たとえばポリグリコールの生成がアルキレングリコールの全量を基準にして1%以下の量に抑制される。

【0053】d) 本発明記載の方法は、標準化された型のものから組み立て得る少数の装置を使用して実施することができる。

【0054】e) 図1ないし図5に記載されている好ましい具体例においては多くの内部流が凝縮せず、蒸気形状の流れとして導かれる。この様式では、蒸留すべき

物質の量が減少し、エネルギー的に好ましい工程が作られる。

【0055】f) アルキル-アリアルカーボネートまたはジアリアルカーボネートの製造との結合が可能であり、これが工程に関して好都合である。

【0056】

【実施例】図5に記載されている装置配列において、ストリップング部と富化部とを有する向流エステル交換コラム(1)を、底部温度が約120℃であり、頂部温度が約50℃であるような様式の温度勾配の成立を伴って加熱した。367 g/時のエチレングリコールカーボネートを(1)を経由して計量導入した。872 g/時の、80重量%のメタノールと20重量%のジメチルカーボネートとの混合物を(8)を経由して計量導入した。コラムの下部、ただしストリップング部の上に270 g/時のメタノールを(3)を経由して計量導入し、さらに130 g/時のメタノールを(15)を経由して計量導入した。さらに、37ないし38 g/時の、4重量%の触媒(KOH)を含有する再循環底相を(13)を経由して(1)の頂部に計量導入し、1.2 g/時の新しい水酸化カリウムを(2)を経由して計量導入した。これらの計量導入した物質流が内部の物質流を代表する限りでは、これらの物質流は図5に示されている装置から取り出した。

【0057】メタノールを含有する計量導入された物質流は、蒸気相で、下降する液体および触媒含有エチレングリコールカーボネートと反対の方向にコラムを上昇し、この間に、ジメチルカーボネートとエチレングリコールとを形成するエステル交換が進行した。1380 g/時の、60重量%のメタノールと40重量%のジメチルカーボネートとの混合物(7)を(1)の頂部から取り出し、これをトレーコラム(II)の中央部に供給し、10バールの圧力でほぼ80重量%のメタノールと20重量%のジメチルカーボネートとの混合物、および378 g/時のジメチルカーボネート(4)に分離した。蒸気相で取り出した混合物(8)の中で、上記の872 g/時を(1)に向かって還流させ、(8)の残余の部分はさらにコラム(V)で分離し；この場合にはジメチルカーボネート含有頂部生成物を得、これを(II)に向かって還流させ、130 g/時の、実質的にメタノールよりなる底部生成物(15)を得、この底部生成物を(1)に向かって還流させた。

【0058】実質的にエチレングリコール、少量の低沸点物質(メタノールおよびジメチルカーボネート)、高沸点物質、たとえばジエチレングリコールおよび触媒よりなる(1)の底部生成物(9)を落下フィルム蒸発器(III)に流入させ、これから38 g/時の低沸点物質(10)を(1)に向かって還流させた。375 g/時の底部生成物(11)をその後の落下フィルム蒸発器(IV)に流入させ、これから75 g/時の濃縮された触媒溶液(12)をその底部を経由して取り出し、そのほぼ半量を(13)を

經由して (I) に向かって還流させ、他の半量は分離装置 (VIII) を有する薄葉フィルム蒸発器に計量導入した。302 g/時の (IV) からの蒸気相 (17) をカラム (VI) に計量導入した。(VII) において 77 g/時の低沸点物質 (18) を再度分離し、これを (I) に向かって還流させた。255 ないし 256 g/時のグリコール (22) を (V) の上部から側流として取り出したが、これは、純度の要求に応じてさらに (IX) で処理して高度に純粋なグリコール (5) を 255 g/時の速度で得ることができた。58 ないし 59 g/時の速度の (VII) の底部流出液 (19) を (IV) の底部流出液 (12) の半量とともに薄葉フィルム蒸発器 (VIII) に供給し、その流出液 (21) を 91 g/時の速度で (VII) の底部に供給した。全ての高沸点物質と触媒の一部とを含有する (VIII) の濃縮された底相 (6) は、その後の処理工程に供給した。

【0059】本発明の主たる特徴および態様は以下のとおりである。

【0060】1. エチレングリコールカーボネートまたはプロピレングリコールカーボネートをカラムの上部に導入し、そのジアルキルカーボネート含有量が 0.2 ないし 30 重量%、好ましくは 1 ないし 28 重量%、特に好ましくは 3 ないし 25 重量%であるジアルキルカーボネート含有アルコールをカラムの中央部または下部に導入し、純粋なアルコールをジアルキルカーボネート含有アルコールの導入点の下に付加的に導入するような様式で、カラム内で向流中でエステル交換を実施することを特徴とする、エチレングリコールカーボネートまたはプロピレングリコールカーボネートと、好ましくはエチレングリコールカーボネートと式

【0061】

【化8】 R^1OH

式中、 R^1 は直鎖の、または枝分かれのある C_1-C_4 -アルキル、好ましくはメチルまたはエチル、特に好ましくはメチルを意味するのアルコールとの接触エステル交換による式

【0062】

【化9】 $(R^1O)_2CO$

式中、 R^1 は上記の意味を有するのジアルキルカーボネートの連続的製造方法。

【0063】2. 上記のジアルキルカーボネート含有アルコールが、ジアルキルカーボネートとジアルキルカーボネート含有アルコールとへのエステル交換工程から頂流として取り出されたジアルキルカーボネート/アルコール混合物の蒸留による分離に起源を有するものであることを特徴とする 1 記載の方法。

【0064】3. 上記の蒸留による分離を 4 ないし 15 パールで、好ましくは 6 ないし 12 パールで実施することを特徴とする 2 記載の方法。

【0065】4. 上記のジアルキルカーボネート含有アルコール中において上記の純粋なアルコールがジアル

キルカーボネート部分の 0.2 ないし 5 倍を占めることを特徴とする 1 記載の方法。

【0066】5. 上記のエステル交換を 40 ないし 150℃ の温度で、好ましくは 45 ないし 130℃ で、かつ 0.5 ないし 2 パールの圧力で、好ましくは 0.9 ないし 1.2 パールで実施することを特徴とする 1 記載の方法。

【0067】6. ジメチルカーボネートをエチレングリコールカーボネートとメタノールとのエステル交換により製造することを特徴とする 1 記載の方法。

【0068】7. エステル交換工程から頂流として取り出されたジアルキルカーボネート/アルコール混合物の蒸留による分離で得られる余分の頂流の 30 ないし 80 体積%、好ましくは 40 ないし 70 体積%をエステル交換工程に戻し、残余はその後の蒸留工程に供給し、実質的にアルコールよりなる底部生成物をエステル交換カラムの下部に戻し、この第 2 のカラムの頂部生成物を第 1 の分離カラム (II) に戻すことを特徴とする 2 記載の方法。

【0069】8. アルキル-アリアルカーボネートまたはジアリアルカーボネートの製造に起源を有するジアルキルカーボネート/アルコール流を分離カラム (II) に供給することを特徴とする 2 記載の方法。

【0070】9. 落下フィルム/薄葉フィルム蒸発器 (III) および (IV) を通過したのちに得られる粗グリコール (17) をカラム (VII) 中のグリコール精製蒸留工程に供給し、その頂部で低沸点分画 (18) を取り出してエステル交換カラム (I) に戻し、その頂部の下で下流に連結した精製段階 (IX) でさらに精製し得る純粋なグリコールの分流 (22) を取り出し、その底相 (19) を (IV) の底相 (12) の一部とともに (VIII) の濃縮工程に供給し、その頂流 (21) をグリコールカラム (VII) に供給し、その底部生成物 (6) を高沸点物質および触媒の一部のその後の処理工程に供給することを特徴とする 1 記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図 1】エステル交換カラム、蒸留カラムおよび薄葉フィルム/落下フィルム蒸発器よりなる全装置、ならびに内部流としての出発物質および生成物等を示す説明図である。

【図 2】頂流の分離に関する補足および改良を示す説明図である。

【図 3】本発明記載の方法のアリアルアルキルカーボネートまたはジアリアルカーボネートの製造への結合を示す説明図である。

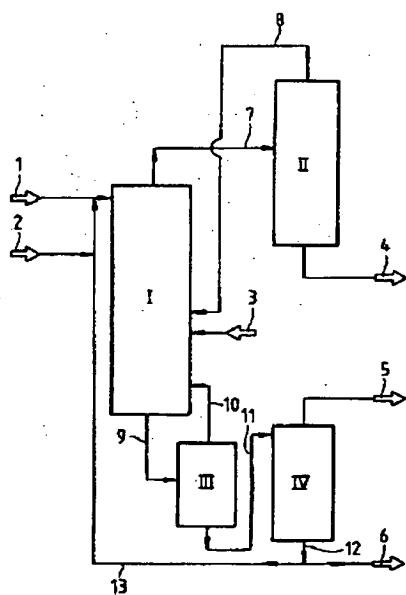
【図 4】アルキレングリコールの回収および高沸点分画の処理のための底流の処理における好ましい変法を示す説明図である。

【図 5】好ましい各要素を集積した集積工程変法を示す説明図である。

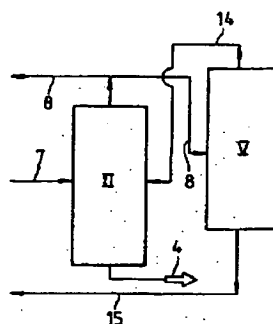
(9)

特開平6-9507

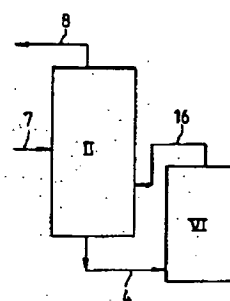
【図1】



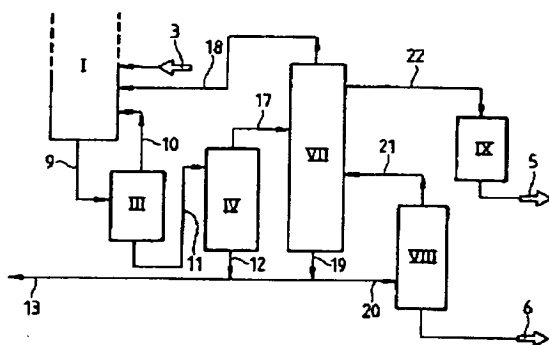
【図2】



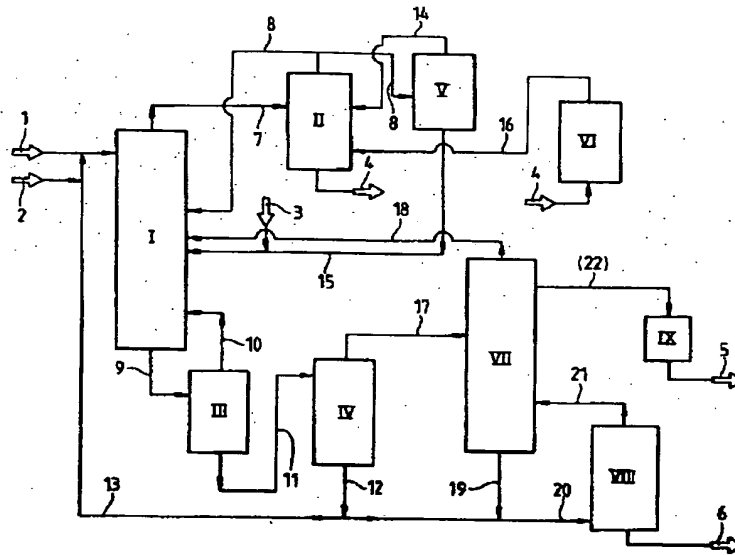
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 フランツ・ヨゼフ・マイス
ドイツ連邦共和国デー4000デュッセルドルフ1・グスタフ・ペンズゲン・シュトラッセ23

(72)発明者 ハンス・ヨゼフ・ブイシュ
ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト・ブランデンブルガー・シュトラッセ28

(72)発明者 ラインハルト・ランガー
ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト・シヤイブラー・シュトラッセ111

(72)発明者 アレクサンダー・クラウゼナー
ドイツ連邦共和国デー5000ケルン1・ニーラー・シュトラッセ3エフ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.